

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-012362

出 願 人

Applicant(s):

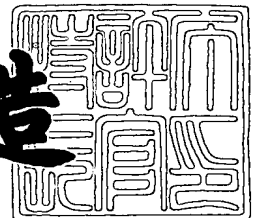
本田技研工業株式会社
ジェイエスアール株式会社

J1040 U.S. PRO
10/051199
01/22/02

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103899

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF52581HT

【提出日】 平成13年 1月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 浅野 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 七海 昌昭

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 金岡 長之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 相馬 浩

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 斉藤 信広

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 後藤 幸平

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 高橋 昌之

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

複合高分子電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の高分子電解質と第 2 の高分子電解質とを含む 2 種類以上の高分子電解質を混合してなる複合高分子電解質膜において、

第 1 の高分子電解質は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 7 0 モル％と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 3 0 ～ 9 5 モル％とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物（置換基または主鎖構造の一部にパーフルオロアルキレン構造を備えるものを除く）であることを特徴とする複合高分子電解質膜。

【請求項 2】

前記電子吸引性基は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ （ p は 1 ～ 1 0 の整数である）、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価の電子吸引性基であることを特徴とする請求項 1 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 3】

前記複合高分子電解質膜は、膜全体の 7 0 ～ 9 5 重量％の範囲で第 1 の高分子電解質を含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 4】

第 1 の高分子電解質は、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル構造の芳香族化合物単位 7 ～ 3 5 モル％と、4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5-ジイル構造の芳香族化合物単位 6 5 ～ 9 3 モル％とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 5】

第 1 の高分子電解質は、1. 5 ～ 3. 0 meq / g のイオン交換容量を有する

ことを特徴とする請求項 4 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 6】

前記第 1 の高分子電解質は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物が、該芳香族化合物間を少なくとも 1 つ以上のエーテル結合で結合した芳香族化合物単位 3 ～ 6 0 モル%と、主鎖に電子吸引性を有さない芳香族化合物単位 4 0 ～ 9 7 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 7】

第 1 の高分子電解質は、ビス（ベンゾイル）ジフェニルエーテル－4，4’－ジイル構造の芳香族化合物単位 3 ～ 6 0 モル%と、4’－フェノキシベンゾフェノン－2，5－ジイル構造の芳香族化合物単位 4 0 ～ 9 7 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 6 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 8】

第 1 の高分子電解質は、1. 5 ～ 3. 0 meq / g のイオン交換容量を有することを特徴とする請求項 7 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 9】

第 1 の高分子電解質は、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物であって、1. 8 ～ 3. 0 meq / g のイオン交換容量を有することを特徴とする請求項 8 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 1 0】

第 2 の高分子電解質は、スルホン化ポリエーテル系高分子電解質（置換基または主鎖構造の一部にパーフルオロアルキレン構造を備えるものを除く）またはスルホン化ポリチオスルフィド系高分子電解質であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 1 1】

第 2 の高分子電解質は、スルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリフェニレンスルフィドからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の高分子電解質であ

ることを特徴とする請求項10記載の複合高分子電解質膜。

【請求項12】

一対の電極と、両電極に挟持された電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池において、

前記電解質膜は第1の高分子電解質と第2の高分子電解質とを含む2種類以上の高分子電解質を混合してなる複合高分子電解質膜であって、第1の高分子電解質が、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物（置換基または主鎖構造の一部にパーフルオロアルキレン構造を備えるものを除く）であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合高分子電解質膜及び該複合高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化しており、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されていると共に、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池は、一対の電極の間にイオン透過可能な高分子電解質膜を挟持させた構成となっており、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化

合物は、スルホン化により優れたプロトン伝導性を備えると共に、フッ素樹脂としての耐薬品性とを併せ備えている。ところが、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化合物は、非常に高価であるという問題がある。

【0004】

前記パーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化合物に対して、廉価な高分子電解質膜として分子構造にフッ素を含まないポリアリーレン系重合体をスルホン化してプロトン伝導性を付与したものが知られている。前記ポリアリーレン系重合体は、分子構造にパーフルオロアルキレンを含まないので出発原料が安価であり、低コストで合成することができる。

【0005】

しかしながら、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる高分子電解質は、前記固体高分子型燃料電池に用いたときに、電極との密着性が低いために、前記高分子電解質と電極との接触抵抗が高くなり、発電性能の高い燃料電池が得られ難い傾向がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる不都合を解消して、固体高分子型燃料電池に用いたときに、電極との間で優れた密着性を得ることができる安価な複合高分子電解質膜を提供することを目的とする。

【0007】

また、本発明の目的は、前記複合高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を提供することにもある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる高分子電解質が前記固体高分子型燃料電池の電極に対する密着性に劣る理由について検討を重ねた結果、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物が剛直性の分子構造を備え、比較的高い剛直性を備えているためであることが考えられた。前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物のように比較的高い剛直性分子構造を備える

材料を前記固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜に用いると、該高分子電解質膜が該燃料電池の運転中の高温と停止時の低温とによる膨張、収縮の繰り返しにより前記電極から剥離し、密着性が低下するものと考えられる。

【0009】

前記剛直性の分子構造とは、例えば、複数のフェニレン基が互いに1, 4-位で結合しているフェニレン基連鎖、ビフェニル構造の4, 4'-連鎖、ナフタレン骨格の1, 4-連鎖、1, 5-連鎖、2, 6-連鎖の同軸結合等を挙げることができる。本発明者らは、前記直線状の分子構造を備える化合物の剛直性を緩和する手段について、さらに検討を重ねた結果、例えば前記フェニレン基連鎖の主鎖に電子吸引性基を導入することに想到し、本発明を完成した。

【0010】

そこで、本発明の複合高分子電解質膜は、前記目的を達成するために、第1の高分子電解質と第2の高分子電解質とを含む2種類以上の高分子電解質を混合してなる複合高分子電解質膜において、第1の高分子電解質は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする。

【0011】

本発明の複合高分子電解質膜では、第1の高分子電解質が主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位を含むことにより屈曲性を備えるものとなり、該複合高分子電解質膜が固定高分子型燃料電池の電極に対して優れた密着性を得ることができる。一方、前記ポリアリーレン系重合体をスルホン化するときには、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位ではスルホン化反応が起きず、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位に対してのみスルホン化反応が起きる。そこで、本発明の複合高分子電解質膜では、第1の高分子電解質が、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位とを前記範囲で含むことにより、所望のプロトン伝導率を得るために必要なスルホン化率を確保しつつ、所望の屈曲性を得ることができる。

【0012】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、パーフルオロアルキレン構造を備えるものを除くことにより、安価に合成することができる。

【0013】

前記第1の高分子電解質は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位が5モル%未満であって、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位が95モル%未満であるときには、該第1の高分子電解質に屈曲性を付与することができず、前記電極に対して十分な密着性が得られない。また、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位が70モル%を超え、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位が30モル%未満であるときには、所望のプロトン伝導性を得ることができない。

【0014】

前記電子吸引性基は、一般に、ハメット (Hammett) 置換基常数がフェニル基のm位の場合、0.06以上、p位の場合、0.01以上の値となる基であるが、前記第1の高分子電解質に屈曲性を付与するために適した電子吸引性基として、例えば、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (pは1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の2価の電子吸引性基を挙げることができる。

【0015】

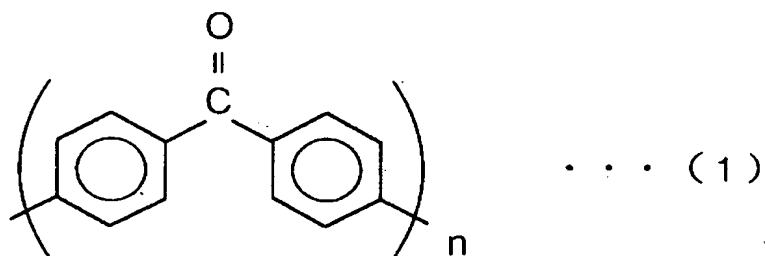
また、本発明の複合高分子電解質膜は、膜全体の70~95重量%の範囲で第1の高分子電解質を含むことが好ましい。第1の高分子電解質の含有量が膜全体の70重量%未満では前記電極に対して十分な密着性が得られないことがあり、膜全体の95重量%を超えると所望のプロトン伝導性を得ることができないことがある。

【0016】

第1の高分子電解質は、例えば、次式(1)に示すベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位7~35モル%と、次式(2)に示す4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位65~93モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物を用いることができる。

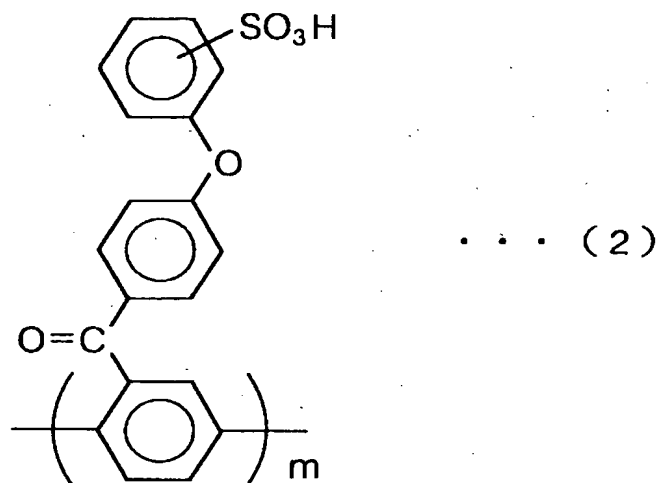
【0017】

【化1】



【0018】

【化2】



【0019】

尚、前記ベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位は、2つのベンゼン環を電子吸引性基である-CO-基で結合し、かつ4,4'-位で隣接する芳香環が重合反応に関与することにより、主鎖に電子吸引性基が導入される構成となる。また、前記4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位は、ベンゾフェノン残基の2,5-位で隣接する芳香環が重合に関与して主鎖を構成することにより、主鎖には電子吸引性基を有さない構成となる。

【0020】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、1.5～3.0 meq/gのイオン交換容量を有することが好ましい。前記ポリアリーレン系重合体のスルホ

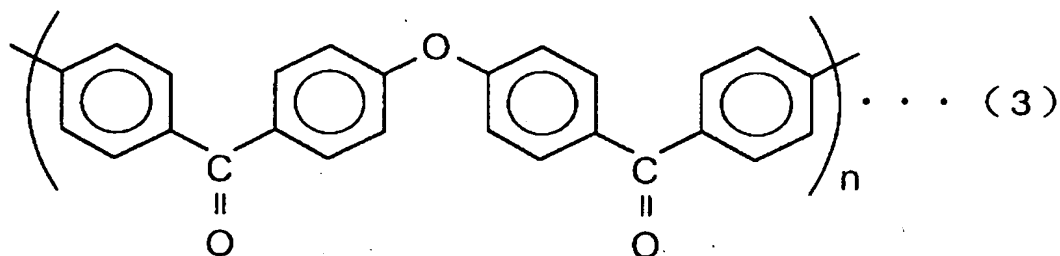
ン化物は、イオン交換容量が 1.5 meq/g 未満では所望のプロトン伝導性を得ることができないことがある。また、イオン交換容量が 3.0 meq/g を超えるようにするためには、前記主鎖に電子吸引性基を備える 4, 4'-ベンゾフェノン由来の芳香族化合物単位の量を低減しなければならず、前記電極に対して十分な密着性が得られないことがある。

【0021】

また、前記第1の高分子電解質は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物が、該芳香族化合物間を少なくとも1つ以上のエーテル結合で結合した芳香族化合物単位 3～60 モル%と、電子吸引性を有さない芳香族化合物単位 40～97 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であってもよい。このようなポリアリーレン系重合体のスルホン化物として、例えば、次式(3)に示すビス(ベンゾイル)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル構造の芳香族化合物単位 3～60 モル%と、前式(2)に示す 4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5-ジイル構造の芳香族化合物単位 40～97 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物を挙げることができる。

【0022】

【化3】



【0023】

尚、前記ビス(ベンゾイル)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル構造の芳香族単位は、前記式(3)に示すように、電子吸引性を有する2つのベンゾフェノン間をエーテル結合で結合した構成を備えている。

【0024】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、 $1.5 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ のイオン交換容量を有することが好ましく、 $1.8 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ のイオン交

換容量を有することがさらに好ましい。前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、イオン交換容量が 1.5 meq/g 未満では所望のプロトン伝導性を得ることができないことがある。また、イオン交換容量が 3.0 meq/g を超えるようにするためには、前記主鎖に電子吸引性基を備えるビス（ベンゾイル）ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位の量を低減しなければならず、前記電極に対して十分な密着性が得られないことがある。

【0025】

また、本発明の複合高分子電解質膜は、前記第1の高分子電解質と共に、第2の高分子電解質を混合して用いることにより、前記電極に対する密着性をさらに良好にすることができる。このような第2の高分子電解質としては、それ自体屈曲性のある分子構造を備えるものが好ましく、例えば、スルホン化ポリエーテル系高分子電解質またはスルホン化ポリスルフィド系高分子電解質を挙げることができる。前記第2の高分子電解質は、さらに具体的には、スルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリフェニレンスルフィドからなる群から選ばれた少なくとも1種の高分子電解質を用いることができる。

【0026】

前記スルホン化ポリエーテル系高分子電解質またはスルホン化ポリスルフィド系高分子電解質は、置換基または主鎖構造の一部にパーフルオロアルキレン構造を備えるものを除くことにより、安価に合成することができる。

【0027】

本発明の固体高分子型燃料電池は、一对の電極と、両電極に挟持された電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池において、前記電解質膜が前記複合高分子電解質膜であることを特徴とする。本発明の固体高分子型燃料電池は、前記複合高分子電解質膜が前記電極に対して良好な密着性を備えることにより、優れた発電性能を得ることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説

明する。図 1 は本実施形態の固体高分子型燃料電池の構成を示す説明的断面図であり、図 2 は図 1 示の固体高分子型燃料電池の電極における面積当たりの電荷量を測定する装置の説明図、図 3 は図 2 の装置による電極の面積当たりの電荷量の測定例を示すグラフである。

【 0 0 2 9 】

本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図 1 示のように、酸素極 1 と燃料極 2 との間に高分子電解質膜 3 が挟持された構成となっている。酸素極 1 と燃料極 2 とは、いずれも拡散層 4 と、拡散層 4 上に形成された触媒層 5 とを備え、触媒層 5 側で高分子電解質膜 3 に接している。また、拡散層 4 はカーボンペーパー 6 と、下地層 7 とからなる。

【 0 0 3 0 】

前記固体高分子型燃料電池において、下地層 7 は、例えば所定の重量比で混合したカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (P T F E) とをエチレングリコール等の有機溶媒に均一に分散したスラリーを、カーボンペーパー 6 の片面に塗布、乾燥することにより形成される。尚、カーボンペーパー 6 は、酸素極 1 では空気等の酸素含有気体が流通される酸素通路 1 a を、燃料極 2 では水素等の燃料ガスが流通される燃料通路 2 a を、下地層 7 側に備えている。また、触媒層 5 は、例えばカーボンブラックに所定の重量比で白金を担持させた触媒粒子をイオン伝導性バインダーと均一に混合した触媒ペーストを、下地層 7 上に塗布、乾燥することにより形成される。

【 0 0 3 1 】

そして、高分子電解質膜 3 を、酸素極 1、燃料極 2 の触媒層 5 に挟持された状態でホットプレスすることにより、前記固体高分子型燃料電池が形成される。

【 0 0 3 2 】

次に、前記固体高分子型燃料電池における高分子電解質膜 3 の構成について説明する。

【 0 0 3 3 】

本実施形態の固体高分子型燃料電池における高分子電解質膜 3 は、第 1 の高分子電解質と第 2 の高分子電解質とを混合してなる複合高分子電解質膜であり、第

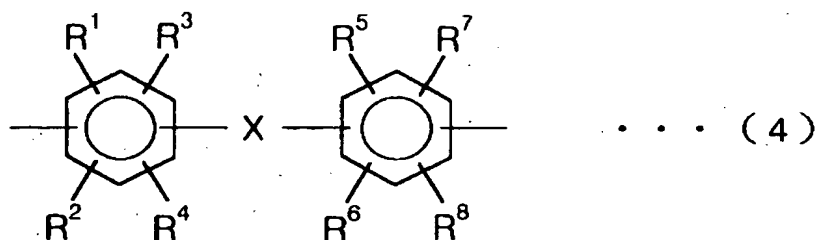
1 の高分子電解質は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位（以下、「単位 A」と略記する）と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位（以下、「単位 B」と略記する）とからなるポリアリーレン系重合体スルホン化物が用いられる。

【0034】

ここで、第 1 の高分子電解質を構成する単位 A としては、例えば、下記一般式 (4) で表わされる芳香族単位を挙げることができる。

【0035】

【化 4】



【0036】

一般式 (4) 中の ---X--- として、例えば、 ---CO--- 、 ---CONH--- 、 $\text{---(CF}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---C(CF}_3)_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---SO--- および $\text{---SO}_2\text{---}$ からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価の電子吸引性基を挙げることができる。ここで、 $\text{---(CF}_2)_p\text{---}$ 基の p は、1～10 の整数、好ましくは 2～8 の整数である。尚、電子吸引性基とは、ハメット (Hammett) 置換基常数がフェニル基の m 位の場合、0.06 以上、 p 位の場合、0.01 以上の値となる基をいう。

【0037】

一般式 (4) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、スルホン酸基、アリル基のいずれかである。ハロゲン原子としてはフッ素原子等を挙げることができ、アルキル基としてはメチル基、エチル基等を挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を挙げることができる。また、アリル基としてはプロペニル基等を挙げることができ、アリール基としてはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

【0038】

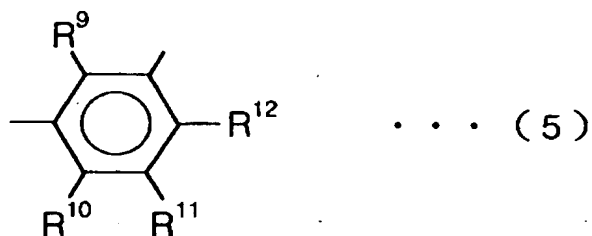
また、単位Aは、単位Aを含む様々な結合態様をとってもよく、例えば、一単位A-O-単位A-、一単位A-O-単位A-O-単位A-のように、複数の単位Aを少なくとも1つのエーテル結合で結合するようにしてもよい。エーテル結合を導入することにより、得られるポリマーの屈曲性を向上させることができる。

【0039】

次に、第1の高分子電解質を構成する単位Bとしては、例えば、下記一般式(5)～(7)で表わされる芳香族単位の少なくとも1種を挙げることができる。

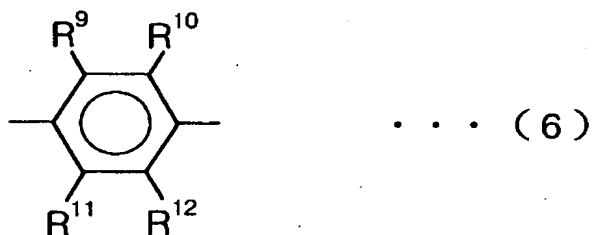
【0040】

【化5】



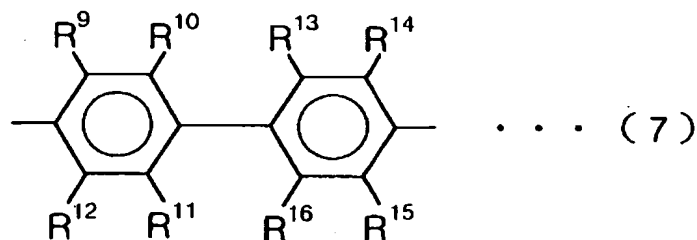
【0041】

【化6】



【0042】

【化 7】



【0043】

ここで、 $R^9 \sim R^{16}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基である。

【0044】

ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる、アルキル基としてはメチル基、エチル基等を挙げることができる、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を挙げることができる。また、アリール基としてはプロペニル基等を挙げることができる、アリール基としてはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

【0045】

また、ポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基としては、例えば、アリールオキシ、アリールオキソ、アリールチオカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオ、アリールスルホン等を挙げることができる。前記有機基は、2つ以上の官能基を含む1価の有機基であってもよく、例えば、アリールオキシアリールオキソ、アリールオキシアリールスルホン、アリールチオアリールオキソ等を挙げることができる。さらに、前記有機基は、アリール基を、アルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等に代えることもできる。

【0046】

第1の高分子電解質において、単位Aの量は5～70モル%、好ましくは7～50モル%、単位Bの量は30～95モル%、好ましくは50～93モル%であ

る。単位Aの量が5モル%未満で、単位Bの量が95モル%を超えると、第1の高分子電解質に十分な屈曲性を付与することができない。一方、単位Aの量が70モル%を超え、単位Bの量が30モル%未満であると、重合後のスルホン化により導入されるスルホン酸基の量が所望のプロトン伝導性を得るために不十分な量となる。

【0047】

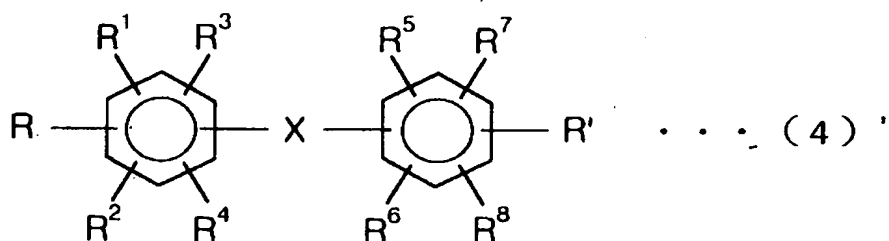
次に、第1の高分子電解質であるポリアリーレン系重合体スルホン化物は、前記一般式(4)で表わされる繰り返し構造単位(単位A)に対応するモノマー(以下、「モノマーA」と略記する)と、前記一般式(5)～(7)の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位(単位B)に対応するモノマー(以下、「モノマーB」と略記する)とを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に、溶媒中で共重合し、次いでスルホン化剤を用いてスルホン化することにより合成することができる。

【0048】

前記モノマーAとしては、下記一般式(4)'で表わされる芳香族化合物を挙げることができる。

【0049】

【化8】



【0050】

ここで、一般式(4)'中の、Xおよび $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は前記一般式(4)と同一である。また、 $\text{R} \sim \text{R}'$ は同一または異なり、フッ素原子を除くハロゲン原子、または $-\text{OSO}_2\text{Z}-$ で表わされる基である。Zは、アルキル基、フッ素原子を除くハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す。

【0051】

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基等を挙げることができ、アリール基としては、フェニル基、p-トリル基等を挙げることができる。

【0052】

一般式(4)'で表わされるモノマーAの具体例としては、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブロモベンゾフェノン、2,4'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベンゾフェノン、2,4'-ジヨードベンゾフェノン、3,3'-ジヨードベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、3,3'-ジクロロベンズアニリド、3,4'-ジクロロベンズアニリド、4,4'-ジブロモベンズアニリド、3,3'-ジブロモベンズアニリド、3,4'-ジブロモベンズアニリド、4,4'-ジヨードベンズアニリド、3,3'-ジヨードベンズアニリド、3,4'-ジヨードベンズアニリド、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、4-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(3-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(3-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(3-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(3-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(3-ヨードフェニル)スルホン等を挙げることができる。

【0053】

また、-単位A-O-単位A-の構造をつくる場合のモノマーAの具体例としては、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブ

ロモベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-ブロモベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-ヨードベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-ヨードベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-クロロベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-クロロベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-クロロベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-クロロベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-ブロモベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-ブロモベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-ブロモベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-ブロモベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-ヨードベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-ヨードベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-ヨードベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-ヨードベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-クロロフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-クロロフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-クロロフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-クロロフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-ヨードフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-ヨードフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3

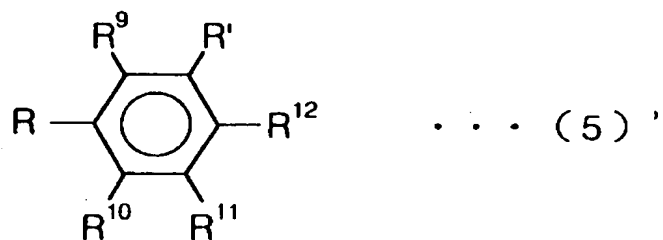
ーヨードフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-ヨードフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-クロロフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (4-クロロフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3-クロロフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (3-クロロフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (4-ブロモフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (4-ブロモフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3-ブロモフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (3-ブロモフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (4-ヨードフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (4-ヨードフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3-ヨードフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (3-ヨードフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート等を挙げることができる。

【0054】

前記モノマーBとしては、下記一般式 (5)' ~ (7)' で表わされる芳香族化合物を挙げることができる。

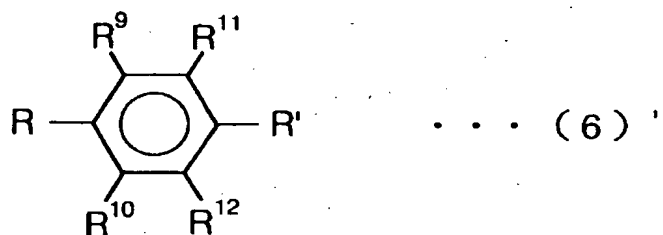
【0055】

【化 9】



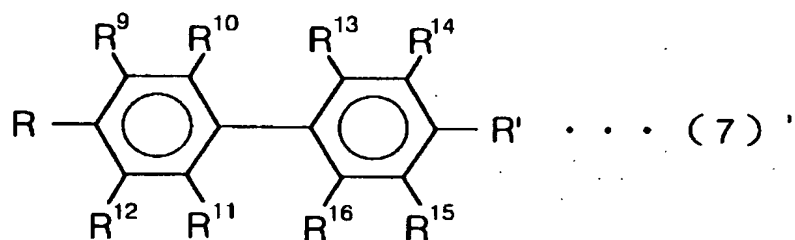
【0 0 5 6】

【化 1 0】



【0 0 5 7】

【化 1 1】



【0 0 5 8】

ここで、一般式 (5)' ~ (7)' 中の X および $R^9 \sim R^{16}$ は前記一般式 (5) ~ (7) と同一であり、 $R \sim R'$ は一般式 (4)' と同一である。

【0 0 5 9】

一般式 (5)' で表わされるモノマー B の具体例としては、m-ジクロロベンゼン、m-ジブロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジブロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジブロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジブロモト

ルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン等を挙げることができる。

【0060】

また、一般式(6)'で表わされるモノマーBの具体例としては、4'-フェノキシ-2, 4-ジクロロベンゾフェノン、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、p-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジブロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロ-p-キシレン、2, 5-ジブロモ-p-キシレン、2, 5-ジヨード-p-キシレン等を挙げることができる。

【0061】

また、一般式(7)'で表わされるモノマーBの具体例としては、4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル等を挙げることができる。

【0062】

以上の一般式(5)'～(7)'で表わされるモノマーBのうち、前記溶媒に対する溶解性に優れ、高分子量化が可能であることから、4'-フェノキシ-2, 5-ジクロロベンゾフェノン、4'-フェノキシ-2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4'-フェノキシフェニル-2, 5-ジクロロベンゾエート、4'-フェノキシフェニル-2, 4-ジクロロベンゾエートなどのジクロロ安息香酸誘導体が好ましく、特に一般式(4)'で表わされるモノマーAと共重合したときに耐クリープ性等の機械的強度に優れた高分子電解質が得られることから4'-フェノキシ-2, 5-ジクロロベンゾフェノンが最も好ましい。

【0063】

前記一般式(4)'で表わされるモノマーAの少なくとも1種と、前記一般式(5)'～(7)'で表わされる芳香族化合物の群から選ばれた少なくとも1種のモノマーBとの共重合比は、前記単位Aと単位Bとの割合と同様である。すな

わち、モノマー A の使用量は、5 ～ 7 0 モル%、好ましくは 7 ～ 5 0 モル%、モノマー B の使用量は、3 0 ～ 9 5 重量%、好ましくは 5 0 ～ 9 3 重量%である。但し、単位 A をエーテル結合で結合する場合、一単位 A - O - 単位 A - の割合は、3 ～ 4 0 モル%、好ましくは 5 ～ 3 5 モル%である。

【 0 0 6 4 】

また、モノマー B として一般式 (5) ' で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマー A, B の総計に対し、好ましくは 5 0 モル%以下、さらに好ましくは 3 0 モル%以下の範囲とすることにより、モノマー A, B の全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

【 0 0 6 5 】

また、モノマー B として一般式 (6) ' で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマー A, B の総計に対し、好ましくは 1 0 モル%以上、さらに好ましくは 2 0 モル%以上の範囲とすることにより、モノマー A, B の全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

【 0 0 6 6 】

また、モノマー B として一般式 (7) ' で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマー A, B の総計に対し、好ましくは 5 0 モル%以下、さらに好ましくは 3 0 モル%以下の範囲とすることにより、モノマー A, B の全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

【 0 0 6 7 】

前記モノマー A, B の共重合によりポリアリーレン系重合体を製造する際に使用される触媒は、遷移金属塩を含む触媒系であり、遷移金属塩と、配位子と、還元剤とを必須成分とする。前記触媒系は、前記遷移金属化合物と、配位子とに代えて、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩を用いてもよく、さらに重合速度を上げるために、所定の「塩」を添加してもよい。

【 0 0 6 8 】

ここで、前記遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート等のニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム等のパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ

化鉄等の鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト等のコバルト化合物等を挙げることができる。

【0069】

また、前記配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン等を挙げることができる。

【0070】

また、前記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウム等を挙げることができる。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0071】

また、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2, 2'ビピリジン)、臭化ニッケル(2, 2'ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2, 2'ビピリジン)、硝酸ニッケル(2, 2'ビピリジン)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等を挙げることができる。

【0072】

また、重合速度を上げるために前記触媒系に添加する塩としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム等を挙げることができる。

【0073】

前記触媒系における前記遷移金属塩、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩の量は、前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計1モルに対し、通常は0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行せず、10モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の分子量が十分に大きくなることがある。

【0074】

前記触媒系において、前記遷移金属またはその塩に対する前記配位子の量は、前記遷移金属またはその塩1モルに対し、通常は0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の分子量が十分に大きくなることがある。

【0075】

前記触媒系における還元剤の量は、前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計1モルに対し、通常は0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が充分進行せず、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の精製が困難になることがある。

【0076】

前記触媒系に、重合速度を上げるための前記塩を添加する場合、その添加量は、前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計1モルに対し、通常は0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であり、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の精製が困難になることがある。

【0077】

重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクタム等を挙げることができる。前記重合触媒は、十分に乾燥してから用いることが好ま

しい。重合触媒中における前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。重合温度は、通常は0～200℃、好ましくは50～80℃であり、重合時間は、通常は0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

【0078】

前記ポリアリーレン系重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1,000～1,000,000、好ましくは1,500～200,000である。

【0079】

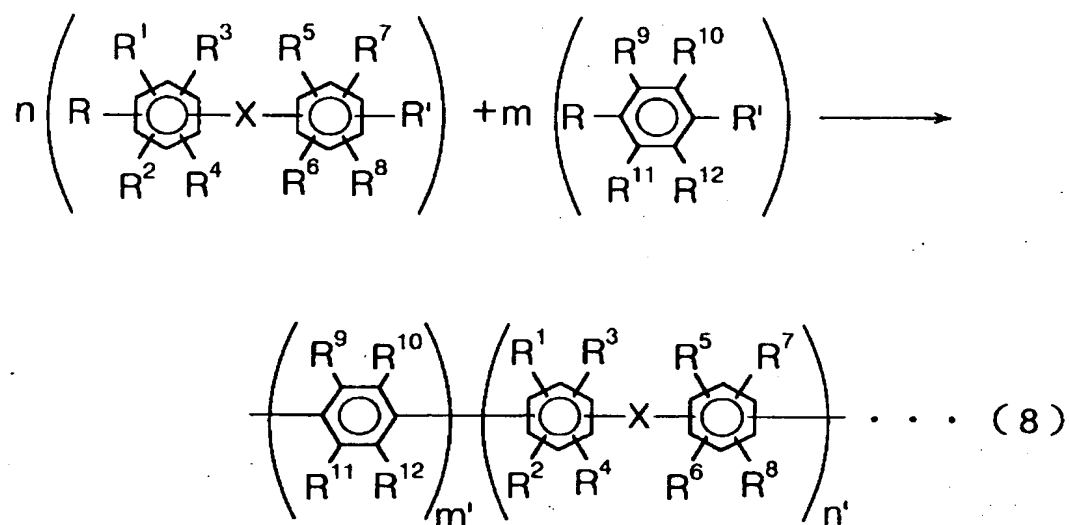
前記ポリアリーレン系重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルの1230～1250 cm^{-1} のC-O-C吸収、1640～1660 cm^{-1} のC=O吸収等により、或いは核磁気共鳴スペクトル(1H-NMR)の6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークにより確認することができる。

【0080】

ここで、例えば、前記一般式(4)'で表わされるモノマーAおよび一般式(6)'で表わされるモノマーBを用いて、前記一般式(4)および一般式(6)で表わされる繰り返し構造単位(但し、スルホン酸基を有しない)からなる重合体を得る際の反応式は、次式(8)で示すことができる。

【0081】

【化 12】



(但し、 n 、 m は1以上の整数、 n' 、 m' は0以上の整数であって $n \geq n'$ かつ $m \geq m'$ である)

【0082】

次に、前記ポリアリーレン系重合体は、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウム等のスルホン化剤と、公知の条件で反応させることによりスルホン化物とすることができる。前記スルホン化に用いる溶剤としては、例えば、 n -ヘキサン等の炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン系極性溶媒のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。

【0083】

前記スルホン化の反応温度は特に制限はないが、通常は $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ である。また、前記スルホン化の反応時間は、通常は0.5～1000時間、好ましくは1～200時間である。

【0084】

前記スルホン化により得られるポリアリーレン系重合体スルホン化物中のスル

ホン酸基量は、重合体を構成する単位Bの1ユニットに対して、通常0.05～2個、好ましくは0.3～1.5個である。0.05個未満では、得られたポリアリーレン系重合体スルホン化物のプロトン伝導性が不十分なものとなり、2個を超えると、親水性が向上して水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも熱水耐久性が低下する。

【0085】

尚、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物としては、単位Aがベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位であって、単位Bが4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位であるものが最も固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜に適している。この場合、単位Aの割合が7～35モル%、単位Bの割合が65～93モル%であることが好ましく、さらには単位Aの割合が8～30モル%、単位Bの割合が70～92モル%であると最適である。また、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物は、好ましくは1.5～3.0 meq/g、さらに好ましくは1.8～3.0 meq/gのイオン交換容量を有するものが好ましい。前記イオン交換容量は、単位Aと単位Bとのモル比を変えて、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物に導入されるスルホン酸基の量を変えることにより、容易に調整することができる。

【0086】

前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルの1030～1045 cm⁻¹、1160～1190 cm⁻¹のS=O吸収、1130～1250 cm⁻¹のC-O-C吸収、1640～1660 cm⁻¹のC=O吸収等により、或いは核磁気共鳴スペクトル(1H-NMR)の6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークにより確認することができる。また、前記スルホン酸基の量は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。

【0087】

前記第1の高分子電解質としてのポリアリーレン共重合体スルホン化物は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ、耐クリープ性等の機械的強度、耐温水性に優れている。また、前記ポリアリーレン共重合体スルホン化物は、前記一般式(4)で表される単位Aを前記範囲の量で含むことにより屈曲

性を付与されているため、特に限定されない第2の高分子電解質と混合して複合高分子電解質膜としたときにも固体高分子型燃料電池の電極に対して優れた密着性を得ることができる。

【0088】

しかし、本実施形態では、前記第1の高分子電解質としてのポリアリーレン共重合体スルホン化物に、それ自体屈曲性を備える第2の高分子電解質を混合し、複合高分子電解質膜を形成することにより、前記固体高分子型燃料電池の電極に対してさらに優れた密着性を備える高分子電解質膜を得ることができる。

【0089】

前記第2の高分子電解質としては、スルホン化ポリエーテル系高分子電解質またはスルホン化ポリチオエーテル系高分子電解質が好ましく、このような屈曲性を備える第2の高分子電解質を混合することにより、第1の高分子電解質であるポリアリーレン系重合体スルホン化物の剛直性をさらに緩和することができる。また、前記第2の高分子電解質は、安価であることからパーフルオロアルキレン構造を含まない高分子電解質であることがさらに好ましい。

【0090】

ここでいうポリエーテル系高分子とは、フェニレン基1に対し0.5以上の割合で主鎖に $-O-$ 等が含まれる高分子化合物であり、例えば、 $-Ph-O-$ 、 $-Ph-O-Ph-CO-$ 、 $-Ph-O-Ph-O-Ph-CO-$ 、 $-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-$ 、 $-Ph-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-$ 、 $-Ph-O-Ph-CO-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-$ 、 $-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-$ 、 $-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-$ （但し、 $-Ph-$ は $-C_6H_4-$ を示す）等の基から選択される繰り返し単位を単独で、または他の芳香族化合物単位と結合して含有する高分子化合物を挙げることができる。また、前記ポリスルフィド系高分子とは、前記ポリエーテル系高分子における $-O-$ を、 $-S-$ で置換した高分子化合物である。

【0091】

また、前記第2の高分子電解質を構成する高分子化合物としては、前記ポリエ

ーテル系高分子、ポリスルフィド系高分子の他、主鎖に $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の基を備える高分子化合物を用いることもできる。

【0092】

このような高分子化合物として、具体的には、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンオキシド（PPO）等の化合物を挙げることができ、特に、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホンまたはポリフェニレンスルフィドが好ましい。前記高分子化合物は、前記第1の高分子電解質と同一の方法によりスルホン化することができる。

【0093】

前記第2の高分子電解質は、前記 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の基がいずれも 180° 未満の結合角を備えるので、前記第1の高分子電解質に用いるポリアリーレン系重合体スルホン化合物に比較してかなり屈曲性の高い構造を有する。

【0094】

前記複合高分子電解質膜は、例えば、第1の高分子電解質と第2の高分子電解質とを、それぞれ有機溶媒に溶解して均一溶液とした後、両電解質の溶液を均一に混合し、得られた均一溶液を平坦な型にキャストし乾燥させることにより製造することができる。前記有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤を挙げることができる。また、両電解質の混合比は、固形分重量比で、第1の高分子電解質：第2の高分子電解質＝95：5～70：30とすることが成膜の上で好ましい。

【0095】

また、前記複合高分子電解質膜は、前記キャスト法のほか、溶融成形等によっても製造することができる。

【0096】

次に、実施例及び比較例を示す

【0097】

【実施例1～6及び比較例1】

まず、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位に対応するモノマーAとしての4, 4'-ジクロロベンゾフェノンと、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位に対応するモノマーBとしての2, 5-ジクロロ-4-フェノキシベンゾフェノンとを、1 : 9のモル比で用意し、ヨウ化ナトリウム、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド、トリフェニルホスフィン、亜鉛からなる触媒系と共に、N-メチルピロリドンを経過して、還流管及び三方コックを取り付け窒素置換した三口フラスコ中、窒素雰囲気下に70℃のオイルバスで加熱して重合させた。前記触媒系において、各組成物の前記モノマーA, Bの総計に対する割合は、ヨウ化ナトリウム13モル%、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド3モル%、トリフェニルホスフィン40モル%、亜鉛240モル%である。

【0098】

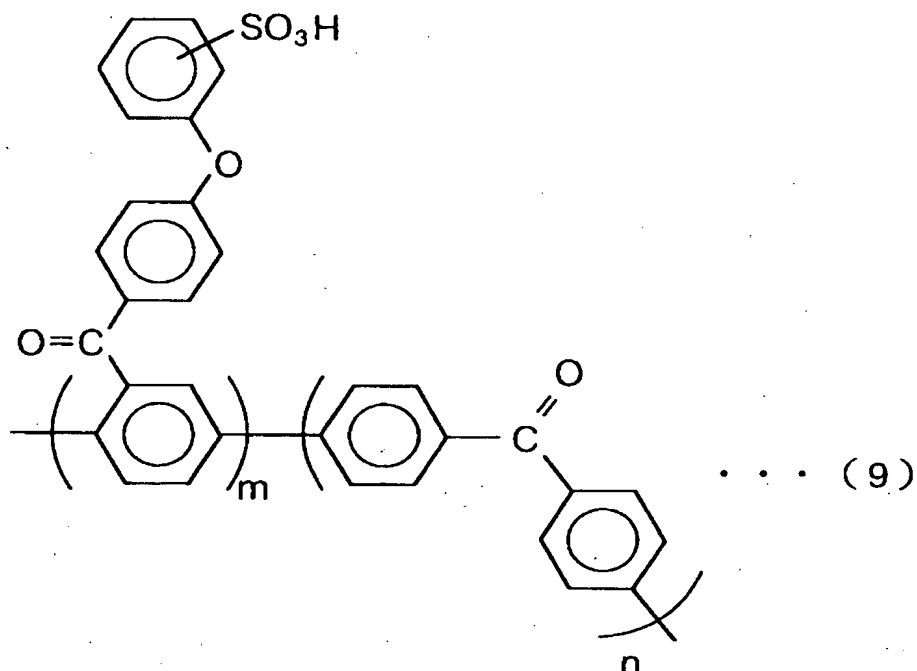
反応開始から、20時間後、重合反応液をN-メチルピロリドンで希釈した後、該重合反応液を1 : 10塩酸/メタノール溶液に注ぎ、ポリマーを析出させた。前記ポリマーを洗浄後、ろ過、真空乾燥して、白色の粉末を得た。このポリマーの重量平均分子量は16万であった。

【0099】

前記重合反応で得られたポリマーに濃硫酸を加え、室温で24時間攪拌しスルホン化反応を行った。反応後、反応溶液を大量の純水中に注ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。pH7になるまでポリマーの水洗浄を続け、ろ過後、スルホン化ポリマーを回収し、90℃で真空乾燥することにより第1の高分子電解質を得た。この高分子電解質は、赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルにより、次式(9)で示されるフェノキシベンゾフェノン-ベンゾフェノン共重合体スルホン化物であることが確認された。また、得られたフェノキシベンゾフェノン-ベンゾフェノン共重合体スルホン化物のイオン交換容量は、2.2 meq/gであった。

【0100】

【化13】



【0101】

次に、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）を、これを前記第1の高分子電解質と同一の方法でスルホン化して第2の高分子電解質としてのスルホン化ポリエーテルエーテルケトンを得た。得られたスルホン化ポリエーテルエーテルケトンのイオン交換容量は、 1.8 meq/g であった。

【0102】

次に、フェノキシベンゾフェノンーベンゾフェノン共重合体スルホン化物と、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンとを、それぞれN-メチルピロリドンに溶解した。次いで、両溶液を、フェノキシベンゾフェノンーベンゾフェノン共重合体スルホン化物とスルホン化ポリエーテルエーテルケトンとを、固形分重量比で、フェノキシベンゾフェノンーベンゾフェノン共重合体スルホン化物：スルホン化ポリエーテルエーテルケトン＝100：0～60：40の範囲で、混合比を変えて混合し、複数の高分子電解質溶液を作製した。次に、各高分子電解質溶液を平坦な型にキャストし乾燥させるキャスト法により、乾燥膜厚 $50 \mu\text{m}$ の高分子電解質膜3を作製した。

【 0 1 0 3 】

次に、図 1 示のように、前記高分子電解質膜 3 を、酸素極 1 及び燃料極 2 で挟持し、80℃、5MPa、2分間の条件で一次ホットプレスを行い、次いで160℃、4MPa、1分間の条件で二次ホットプレスを行って、固体高分子型燃料電池を製造した。

【 0 1 0 4 】

前記酸素極 1 及び燃料極 2 は次のようにして製造した。まず、カーボンブラック及びポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子をカーボンブラック : PTFE = 4 : 6 の重量比で混合し、エチレングリコールに均一に分散させてなるスラリーをカーボンペーパー 6 の片面に塗布し、乾燥させて下地層 7 を形成し、カーボンペーパー 6 と下地層 7 とからなる拡散層 4 を製造した。

【 0 1 0 5 】

次に、カーボンブラック (ファーネスブラック) に白金粒子を 1 : 1 の重量比で担持させた触媒粒子を、イオン伝導性バインダーとしてのスルホン化フッ素系高分子化合物 (デュボン社製ナフィオン (商品名)) の溶液中に、触媒粒子 : イオン伝導性バインダー = 8 : 5 の重量比で均一に分散し、触媒ペーストを作製した。尚、本実施例では、前記イオン伝導性バインダーとしてスルホン化フッ素系高分子化合物を使用した。が、前記高分子電解質溶液を用いてもよい。

【 0 1 0 6 】

次に、拡散層 4 の下地層 7 上に、前記触媒ペーストを白金量が 0.5 mg/cm^2 となるようにスクリーン印刷し、60℃、10分間の乾燥及び120℃の減圧乾燥を行って、空気極 1、燃料極 2 とした。

【 0 1 0 7 】

次に、前記高分子電解質膜 3 を用いた固体高分子型燃料電池について、次のようにして電極構造体の面積当たりの電荷量 (Q 値)、発電電位、耐熱水性を測定し、性能を比較した。

【 0 1 0 8 】

(1) Q 値の測定

Q 値は、図 2 示の装置を用いて測定する。図 2 示の装置は、高分子電解質膜 3

の片面のみに図 1 示の酸素極 1 及び燃料極 2 と同一の構成の電極 1 1 を設けたものを、水槽 1 2 の底部に配設し、水槽 1 2 に収容された pH 1 の硫酸水溶液 1 3 に、電極 1 1 の高分子電解質膜 3 を接触させるようにしたものである。図 2 の装置は、硫酸水溶液 1 3 中に浸漬された参照極 1 4 と対照極 1 5 とを備え、参照極 1 4、対照極 1 5、電極 1 1 の拡散層 4 はそれぞれポテンシオスタッド 1 6 に接続されている。また、電極 1 1 は、図 1 示の酸素極 1 の酸素通路 1 a または燃料極 2 の燃料通路 2 a に対応してガス通路 1 1 a を備えており、ガス通路 1 1 a に流通される窒素ガスと接触自在に構成されている。

【 0 1 0 9 】

図 2 の装置では、ポテンシオスタッド 1 6 により拡散層 4 と硫酸水溶液 1 3 間に電圧をかけると、硫酸水溶液 1 3 中のプロトンが高分子電解質膜 3 を透過して電極 1 1 に達し、電子の授受を行う。すなわち、プロトンが触媒層 7 中の白金表面に接触することにより白金からプロトンに電子が渡される。尚、図 2 の装置では、電極 1 1 中の触媒層 7 における白金量を 0.5 g/cm^2 としている。

【 0 1 1 0 】

また、逆電圧をかけた場合は、吸着した水素原子から電子が白金に渡されプロトンとして硫酸水溶液中に拡散する。

【 0 1 1 1 】

そこで、電圧を -0.5 V から 1 V までスキャンすると、図 3 示のように、プロトンの吸着側のピーク面積から Q 値を求めることができる。ここで、Q 値は電極 1 1 の面積当たりの電荷量 (C/cm^2) を示し、この値が大きいほど、電極と高分子電解質膜との密着性が高いことを示す指標となる。

(2) 発電電位の測定

前記固体高分子型燃料電池を単セルとし、酸素極 1 に空気を流通するとともに燃料極 2 に純水素を流通して発電を行い、電流密度 0.2 A/cm^2 時のセル電位を測定した。発電条件は両極とも、圧力 100 kPa 、利用率 50% 、相対湿度 50% 、及び温度 85°C とした。

(3) 耐熱水性の測定

前記固体高分子型燃料電池を 95°C の熱水に 200 時間浸漬した後のイオン交

換容量を X (meq/g) とし、初期イオン交換容量を Y (meq/g) としたとき、 $(X/Y) \times 100$ (%) により耐熱水性を算出した。

【0112】

次に、前記高分子電解質膜 3 を用いた固体高分子型燃料電池における Q 値、発電電位、耐熱水性の測定結果を表 1 に示す。

【0113】

【表 1】

	重量比	Q 値 (C/cm^2)	電位 (V)	耐熱水性 (%)
比較例 1	100 : 0	0.09	0.72	82
実施例 1	95 : 5	0.14	0.81	80
実施例 2	90 : 10	0.15	0.81	75
実施例 3	85 : 15	0.17	0.82	70
実施例 4	80 : 20	0.17	0.82	70
実施例 5	70 : 30	0.19	0.82	65
実施例 6	60 : 40	0.19	0.82	40

重量比・・・第 1 の高分子電解質：第 2 の高分子電解質

【0114】

表 1 から、第 1 の高分子電解質を膜全体の 60～95 重量%の範囲で含むと共に、第 2 の高分子電解質を膜全体の 5～40 重量%の範囲で含む複合高分子電解質膜 3 を用いた固体高分子型燃料電池（実施例 1～6）では、第 1 の高分子電解質のみからなり第 2 の高分子電解質を含まない高分子電解質膜 3 を用いた固体高分子型燃料電池（比較例 1）に比較して Q 値が高く、密着性に優れていることが明らかである。また、実施例 1～6 の固体高分子型燃料電池は、発電電位及び耐熱水性についても十分に満足できる性能を備えていることが明らかである。

【0115】

【実施例 7～9】

次に、第 1 の高分子電解質を構成するモノマー A としての 4, 4' - ジクロロベンゾフェノン を 5～15 モル、モノマー B としての 2, 5 - ジクロロ - 4 - フ

エノキシベンゾフェノン₂を 85～95モルの範囲で、モル比を変えて第 1 の高分子電解質を合成すると共に、第 1 の高分子電解質：第 2 の高分子電解質＝85：15の重量比で混合した以外は、実施例 1～6 と全く同一にして複合高分子電解質膜 3 を製造した。

【0116】

次に、前記複合高分子電解質膜 3 を用いた以外は、実施例 1～6 と全く同一にして固体高分子型燃料電池を製造し、該固体高分子型燃料電池について、実施例 1～6 と全く同一にして電極構造体の面積当たりの電荷量（Q 値）、発電電位、耐熱水性を測定し、性能を比較した。結果を表 2 に示す。

【0117】

【表 2】

	モル比	Q 値 (C / c m ²)	電位 (V)	耐熱水性 (%)
実施例 7	5 : 95	0.17	0.84	40
実施例 8	10 : 90	0.17	0.82	70
実施例 9	15 : 85	0.17	0.82	70

モル比・・・モノマー A：モノマー B

【0118】

表 2 から、第 1 の高分子電解質を構成するモノマー A としての 4, 4' -ジクロロベンゾフェノンと、モノマー B としての 2, 5 -ジクロロ - 4 -フェノキシベンゾフェノンとを前記範囲で含む複合高分子電解質膜 3 を用いた固体高分子型燃料電池（実施例 7～9）は、前記実施例 1～6 と同等の性能を備えていることが明らかである。尚、実施例 8 は前記実施例 3 と同一の構成となっている。

【0119】

【実施例 10～12】

次に、第 1 の高分子電解質を構成するモノマー A としての 4, 4' -ジクロロベンゾフェノンに代えて、4, 4' -ビス（4 -クロロベンゾイル）ジフェニルエーテルを用い、モノマー A を 2～15モル、モノマー B としての 2, 5 -ジクロロ - 4 -フェノキシベンゾフェノンを 85～98モルの範囲で、モル比を変え

て第 1 の高分子電解質を合成すると共に、第 1 の高分子電解質：第 2 の高分子電解質＝85：15 の重量比で混合した以外は、実施例 1～6 と全く同一にして複合高分子電解質膜 3 を製造した。

【0120】

次に、前記複合高分子電解質膜 3 を用いた以外は、実施例 1～6 と全く同一にして固体高分子型燃料電池を製造し、該固体高分子型燃料電池について、実施例 1～6 と全く同一にして電極構造体の面積当たりの電荷量（Q 値）、発電電位、耐熱水性を測定し、性能を比較した。結果を表 3 に示す。

【0121】

【表 3】

	モル比	Q 値 (C / c m ²)	電位 (V)	耐熱水性 (%)
実施例 10	2 : 98	0.18	0.85	35
実施例 11	10 : 90	0.18	0.81	70
実施例 12	15 : 85	0.18	0.82	70

モル比・・・モノマー A：モノマー B

【0122】

表 3 から、第 1 の高分子電解質を構成するモノマー A としての 4, 4' - ビス (4 - クロロベンゾイル) ジフェニルエーテルと、モノマー B としての 2, 5 - ジクロロ - 4 - フェノキシベンゾフェノンとを前記範囲で含む複合高分子電解質膜 3 を用いた固体高分子型燃料電池（実施例 10～12）は、前記実施例 1～6 と同等の性能を備えていることが明らかである。

【0123】

尚、前記各実施例では、第 2 の高分子電解質として、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを用いているが、これに代えてスルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリエーテルスルホンを用いても同様の結果が得られた。

【0124】

また、前記実施例 10～12 では、第 1 の高分子電解質を構成するモノマー A として 4, 4' - ビス (4 - クロロベンゾイル) ジフェニルエーテルを用いてい

るが、これに代えて 3, 4' -ビス (4 -クロロベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテルを用いても同様の結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の固体高分子型燃料電池の一構成例を示す説明的断面図。

【図 2】

固体高分子型燃料電池の電極における面積当たりの電荷量を測定する装置の構成を示す説明図。

【図 3】

図 2 の装置による電極の面積当たりの電荷量の測定例を示すグラフ。

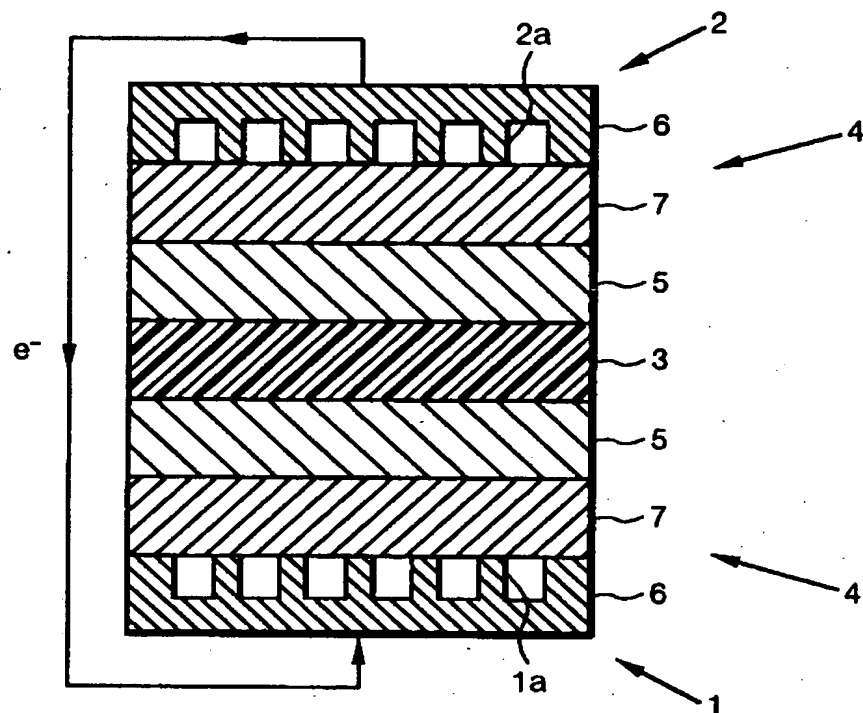
【符号の説明】

1, 2 …電極、 3 …高分子電解質膜。

【書類名】 図面

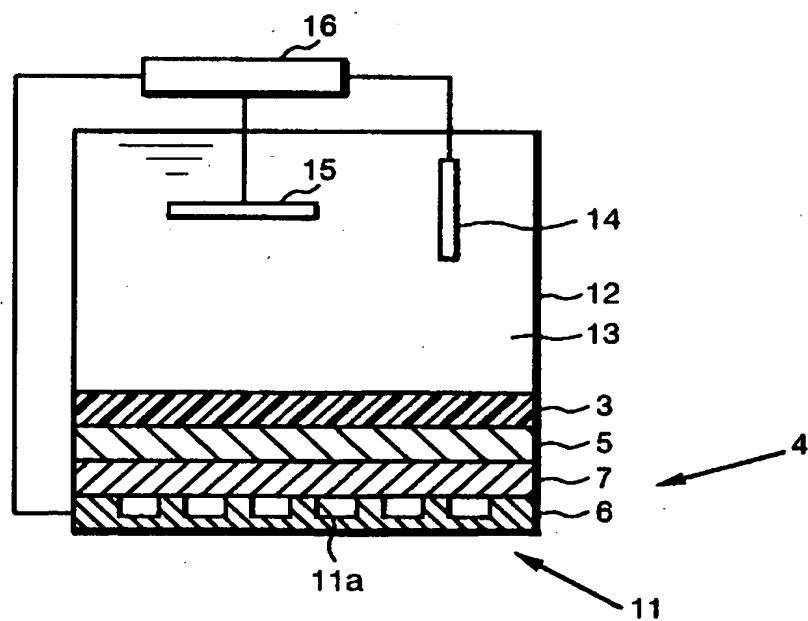
【図 1】

FIG. 1



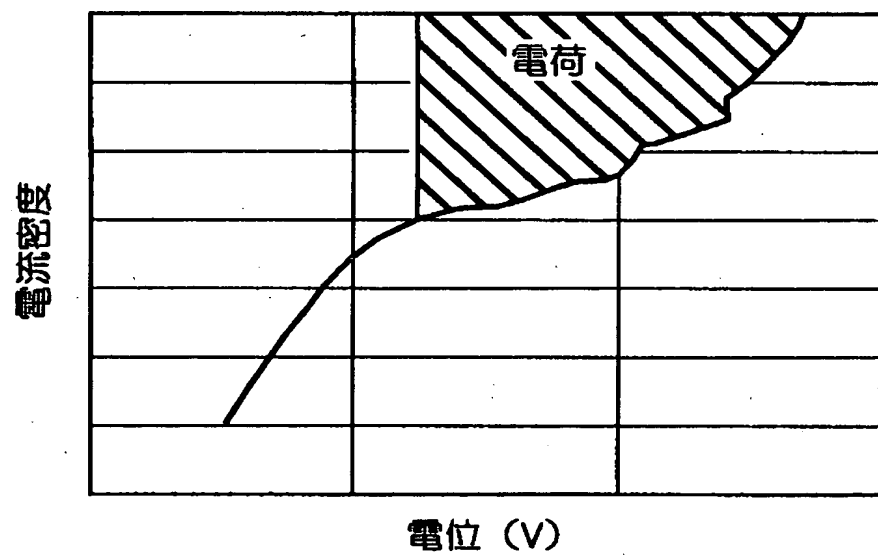
【図 2】

FIG. 2



【図 3】

FIG. 3



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池の電極との間で優れた密着性を得られる複合高分子電解質膜を提供する。

【解決手段】 第 1 の高分子電解質と第 2 の高分子電解質とを含む 2 種類以上の高分子電解質を混合してなる。第 1 の高分子電解質は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 7 0 モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 3 0 ～ 9 5 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物である。前記電子吸引性基は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は 1 ～ 1 0 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価の電子吸引性基である。前記複合高分子電解質膜は、膜全体の 7 0 ～ 9 5 重量%の範囲で第 1 の高分子電解質を含む。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日	1997年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名	ジェイエスアール株式会社